

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/745 B01J37/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 42 221 A (BASF AG) 25. März 1999 (1999-03-25) -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19742221 A	25-03-1999	AU 9440898 A	12-04-1999
		BR 9812365 A	19-09-2000
		CN 1271339 T	25-10-2000
		WO 9915497 A	01-04-1999
		EP 1017669 A	12-07-2000

# Verfahren zur Aktivierung von passiviertem Eisen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man  
10 die Aktivierung in Gegenwart eines Nitrils durchführt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Nitrilen in solchen Verfahren, nach diesem Verfahren erhältliches Eisen, Verwendung des Eisens in Heterogenkatalysatoren und Ver-  
15 fahren zur Hydrierung unter Verwendung solcher Katalysatoren.

Ganz oder weitgehend aus elementarem Eisen bestehende Katalysatoren besitzen große Bedeutung, z. B. für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, für die Herstellung  
20 von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese) und für die Hydrierung von Nitrilen zu Aminen (J.W. Geus, Applied Catalysis 25, Seiten 313 bis 333 (1986)).

Derartige Katalysatoren werden meist durch Reduktion von Eisen-  
25 oxiden mit Wasserstoff hergestellt. Hierzu wird das Eisenoxid bei hohen Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert, wobei der Oxid-sauerstoff zu Wasser umgesetzt und in dieser Form ausgetragen wird.

30 In DP-PS 855.263 wird die Reduktion von aufgeschmolzenem und anschließend zerkleinertem Eisenoxid bei 400°C im Wasserstoffstrom beschrieben.

In J. Mater. Sci. Lett. 8 (8) (1989), Seiten 895 bis 898 wird ex-  
35 perimentell festgestellt, daß die vollständige Reduktion von Eisenoxiden zu Eisen im Wasserstoffstrom nur bei Temperaturen oberhalb von 400°C, bzw. die Reduktion von dotierten Eisenoxiden, wie sie für die Ammoniak-Synthese Verwendung finden, nur oberhalb von 500 °C erreicht werden kann.

40

Aus US 3,758,584, Spalte 1, Zeilen 47 bis 65, geht hervor, daß die Reduktion der Eisenoxide bei 300 bis 600 °C in Gegenwart von 0,01 bis 10 Volumenprozent Ammoniak durchgeführt wird. Bevorzugt ist eine Temperatur von 350 bis 420 °C, wobei der Wasserstoff 0,25  
45 bis 3 Volumenprozent Ammoniak enthält (Spalte 2, Zeilen 12 bis

18). Derartige Eisenkatalysatoren werden z. B. für die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin verwendet.

Die Reduktion kann gemäß US 4,480,051 auch dreistufig erfolgen, indem man in einem ersten Schritt das Eisenoxid mit Wasserstoff oder Gemischen aus Wasserstoff und Ammoniak reduziert, dann das gebildete elementare Eisen in einem zweiten Schritt mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas behandelt und anschließend in einem dritten Schritt die Reduktion analog zum ersten Schritt wiederholt.

Der nach den genannten Verfahren hergestellte reduzierte Eisenkatalysator ist pyrophor. Wurde die Reduktion des Eisenoxids direkt im für die spätere Umsetzung vorgesehenen Synthesereaktor durchgeführt, so kann der Katalysator anschließend für die vorgesehene chemische Umsetzung verwendet werden. Die Reduktion im Synthesereaktor besitzt jedoch Nachteile: Da die Reduktion zusammen mit Aufheizen und Abkühlen viele Stunden dauert, steht der Reaktor in dieser Zeit nicht für die Produktion zur Verfügung. Außerdem kann die Reduktionstemperatur deutlich über der späteren Synthesetemperatur liegen. Dies bedeutet apparativen Mehraufwand am Reaktor, der ausschließlich für die Reduktion benötigt wird.

Daher kann es vorteilhaft sein, das Eisenoxid außerhalb des vorgesehenen Synthesereaktors zu reduzieren. Für den Transport zum Synthesereaktor und für das Einfüllen muß der pyrophore Katalysator jedoch durch Behandlung mit Luft passiviert werden.

Diese Passivierung kann nach WO 98/11.059 bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C, vorzugsweise 25 bis 60°C, z. B. mit Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen erfolgen. Die Aktivierung derartiger Katalysatoren ("reduziert/passiviert") nimmt man dann im Synthesereaktor bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 500°C, vorzugsweise von 200 bis 400 °C in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre vor.

Unter Aktivierung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die Umwandlung eines reduziert/passivierten Eisens in eine katalytisch aktive Form verstanden.

Nachteilig ist, daß auch für die Nachaktivierung im Reaktor hohe Temperaturen im Bereich von 200 bis 400°C erforderlich sind. Dies führt zu erheblichen Mehrkosten wegen des erhöhten apparativen Aufwands (Vorheizer, Kreisgasverdichter, Reaktormaterial usw.). Außerdem ist der Zeitbedarf für die Aktivierung zwar niedriger als bei der anfänglichen Reduktion des Eisenoxids, aber immer noch hoch. So wird in A. V. Slack, G. R. James: Ammonia, Part II,

Marcel Dekker Inc., 1977, Seiten 113 bis 114 die Vorgehensweise bei der Aktivierung eines passivierten Eisens, das bei der Ammoniaksynthese Verwendung findet, beschrieben. Die Aktivierung findet bei 300 bis 480°C statt und dauert ungefähr 17 Stunden, wozu 5 noch einmal die gleiche Zeit für das Aufheizen des Reaktors hinzugezählt werden muß.

DE-A-3,524,330 beschreibt die Aktivierung von passiviertem Eisen in Gegenwart eines Redox-Systems, z.B. Keton/Alkohol, bei Temperaturen von etwa 200°C. Nachteilig hierbei sind die hohe 10 Temperatur und der erhebliche Zeitaufwand für die Aktivierung.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente 15 geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile.

20 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren, die Verwendung von Nitrilen in einem solchen Verfahren, nach diesem Verfahren erhältliches Eisen, Verwendung des Eisens in Heterogenkatalysatoren und Verfahren zur Hydrierung unter Verwendung solcher Katalysatoren gefunden.

25 Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte passivierte, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignete Eisen kann nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

30 So können als Vorläufer eines solchen Eisens Eisenoxide, Eisenhydroxide, Eisenoxyhydroxide oder deren Gemische eingesetzt werden (Komponente a). Als solche kommen beispielsweise Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II, III)-oxid, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(II)-hydroxid, Eisen-(III)-hydroxid oder Eisenoxyhydroxid wie 35 FeOOH in Betracht. Verwendet werden können synthetisch hergestellte oder natürlich vorkommende Eisenoxide, Eisenhydroxide oder Eisenoxyhydroxide, wie Magneteisenstein (Magnetit), der im Idealfall mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  beschrieben werden kann, Brauneisenstein, der im Idealfall mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden kann, oder Roteisenstein (Hämatit), der im Idealfall mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschrieben werden kann. 40

Solche Verbindungen können zur Herstellung von Eisen enthaltenden Trägerkatalysatoren, vorzugsweise zur Herstellung von Eisen enthaltenden Vollkatalysatoren eingesetzt werden. 45

Als Vorläufer eines solchen Eisens können als Komponente a) gut wasserlösliche Salze des Eisens, wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate oder Sulfate, vorzugsweise Nitrate, oder deren Gemische, sowie Gemische solcher Salze mit den bereits genannten Eisen-  
5 oxiden, Eisenhydroxiden oder Eisenoxyhydroxiden eingesetzt werden.

Solche Verbindungen können zur Herstellung von Eisen enthaltenden Vollkatalysatoren, vorzugsweise zur Herstellung von Eisen ent-  
10 haltenden Trägerkatalysatoren eingesetzt werden.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte passivierte, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignete Eisen kann weitere Komponenten, wie Promotoren, enthalten.

15

Als solche kommen vorteilhaft einzelne oder mehrere der folgenden Elemente oder Verbindungen auf Basis der folgenden Elemente oder deren Gemische in Betracht (Komponente (b)):

20 Palladium, Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Platin, Iridium, Osmium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut und Seltenerdmetalle, Silizium, Zirkonium, Vanadium, Titan.

25

Als weitere Komponente (Komponente (c)) kommen vorteilhaft einzelne oder mehrere Verbindungen auf Basis eines oder mehrerer Alkali- oder Erdalkalimetalle in Betracht.

30 Zur Herstellung des passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeigneten Eisens kann der Vorläufer der Komponente (a) bereits die Komponente (b) oder deren Vorläufer teilweise oder vollständig enthalten. Ebenso kann zur Herstellung des passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch  
35 aktive Komponente geeigneten Eisens der Vorläufer der Komponente (a) bereits die Komponente (c) oder deren Vorläufer teilweise oder vollständig enthalten.

Als Vorläufer der Komponente (b) kommen vorzugsweise gut wasser-  
40 lösliche Salze oder Komplexsalze der genannten Elemente in Betracht, wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate, Sulfate, vorzugsweise Nitrate.

45

Als Vorläufer der Komponente (c) kommen vorzugsweise gut wasserlösliche Salze oder Komplexsalze der genannten Elemente in Betracht, wie Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate, Sulfate, vorzugsweise Hydroxide und Carbonate.

5

Katalysatorvorläufer, die passiviertes, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetes Eisen und gegebenenfalls Komponente (b) oder Komponente (c) oder die Komponenten (b) und (c) enthalten, können als Vorläufer für Vollkatalysatoren oder

10 Trägerkatalysatoren dienen.

Solche Trägerkatalysatoren können an sich bekannte Trägermaterialien enthalten, vorzugsweise Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesium-  
15 oxid, Zinkoxid, Zeolithe oder Aktivkohle sowie deren Mischungen.

Die Herstellung der Katalysatorvorläufer kann in der Regel derart erfolgen, daß man Vorläufer der Komponente (a) gewünschtenfalls zusammen mit Vorläufern der Komponente (b) und gewünschtenfalls  
20 mit Vorläufern der Komponenten (c) in Abwesenheit, oder im Falle von Trägerkatalysatoren in Gegenwart, von Trägermaterialien ausfällt, gewünschtenfalls den so erhaltenen Katalysatorvorläufer zu Strängen oder Tabletten verarbeitet, trocknet und anschließend calciniert.

25

Die Fällung kann im allgemeinen aus wäßrigen Lösungen in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Zugabe von Fällungsreagenzien, durch Änderung des pH-Werts oder durch Änderung der Temperatur.

30

Trägerkatalysatoren sind im allgemeinen auch erhältlich, indem man ein Trägermaterial mit einer Lösung der Komponente (a), gewünschtenfalls Komponente (b) und gewünschtenfalls Komponente (c) tränkt, wobei man die einzelnen Komponenten gleichzeitig oder  
35 nacheinander zugeben kann, oder indem man die Komponenten (a), gewünschtenfalls Komponente (b) und gewünschtenfalls Komponente (c) auf ein Trägermaterial nach an sich bekannten Methoden aufsprüht.

40 In an sich üblicher Weise kann man die so erhaltene Katalysator-Vorläufer-Masse im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150, vorzugsweise von 80 bis 120°C vortrocknen.

45

Anschließend folgt in der Regel eine Calcination. Das Calcinieren nimmt man üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500°C, vorzugsweise von 200 bis 450°C in einem Gasstrom, beispielsweise aus Luft oder Stickstoff, vor.

5

Die Katalysatorvorläufer, enthaltend passiviertes, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetes Eisen, können auch durch Aufschmelzen von eisenhaltigen Oxiden, Hydroxiden oder Oxidhydroxiden oder Gemischen solcher Verbindungen bei Tem-

10 peraturen oberhalb von 1500°C erhalten werden. Diese eisenhaltigen Ausgangsverbindungen können Komponente (b) oder Komponente (c) bereits enthalten. Es ist ebenso möglich, gewünschtenfalls Komponente (b) oder Komponente (c) oder Komponenten (b) und (c) zuzusetzen.

15

Nach dem Calcinieren setzt man in der Regel die erhaltene Katalysator-Vorläufer-Masse einer reduzierenden Atmosphäre aus. Dazu setzt man vorzugsweise die Katalysator-Vorläufer-Masse bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 500°C, vorzugsweise von 250 bis

20 450°C einer Gasatmosphäre, enthaltend molekularen Wasserstoff und gewünschtenfalls weitere Gase, insbesondere Inertgase, wie Stickstoff, aus. Die Reaktionszeiten betragen im allgemeinen 2 bis 72 Stunden. Die Belastung des Katalysator-Vorläufers beträgt hierbei bevorzugt 100 bis 500 Nl/l Katalysator-Vorläufer x Stunde, für  
25 Ammoniaksynthese-Katalysator-Vorläufer 2.000 bis 10.000 Nl/l Katalysator-Vorläufer x Stunde.

Die Passivierung des metallischen Eisen enthaltenden Katalysator-Vorläufers erfolgt in der Regel bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 25  
30 bis 60°C. Dazu kann man vorteilhaft die Katalysator-Vorläufer in Kontakt mit einem oxidierend wirkenden Gas, vorzugsweise mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, insbesondere mit einer Mischung aus Stickstoff und Sauerstoff, bringen.

35 Zur Herstellung eines passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeigneten Eisen enthaltenden Katalysators wird erfindungsgemäß der Katalysator-Vorläufer mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, in Gegenwart eines Nitrils aktiviert.

40

Der Wasserstoff kann als reines Gas oder als Gas, enthaltend weitere Bestandteile, wie Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder Argon, insbesondere Stickstoff, eingesetzt werden.

45 Die Aktivierung des Katalysator-Vorläufers kann man vorteilhaft in dem Reaktor vornehmen, in dem der Katalysator nach der Aktivierung eingesetzt wird. Der Katalysator-Vorläufer kann dazu als



Festbett in dem Reaktor angeordnet oder in dem Reaktor in einem Lösungsmittel suspendiert werden.

Als Nitrile können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Nitrile, also organischen Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise mehrere, wie zwei, drei oder vier, in dem erfindungsgemäßen Verfahren reaktive Nitril-Gruppen aufweisen, eingesetzt werden, wie aromatische Nitrile, also Nitrile, bei denen die Nitril-Gruppe mit einem Aromaten oder Arylaliphaten direkt verknüpft ist, beispielsweise Benzonitril, o-Aminobenzonitril oder Phthalodinitril, oder aliphatische Nitrile, also Nitrile, bei denen die Nitril-Gruppe mit einem aliphatischen System oder dem aliphatischen Teil eines Arylaliphaten direkt verknüpft ist.

15

Die aromatischen oder aliphatischen Nitrile können eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier weitere gleiche oder unterschiedliche funktionelle Gruppen, wie Amino-Gruppen oder Ester-Gruppen, tragen.

20

Als aliphatische Nitrile sind solche mit 1 bis 20 C-Atomen geeignet, gerechnet ohne die Nitril-Gruppe oder Nitril-Gruppen, wobei das aliphatische System linear, verzweigt oder cyclisch sein kann, wie lineare Nitrile mit einer Nitril-Gruppe, beispielsweise Acetonitril oder Propionitril, cyclische Nitrile mit einer Nitril-Gruppe, beispielsweise Cyclohexylnitril, lineare Nitrile mit einer Nitril-Gruppe und einer weiteren funktionellen Gruppe, beispielsweise Cyanoessigsäureester oder 6-Aminocapronitril, wie lineare Nitrile mit zwei Nitril-Gruppen, beispielsweise 2-Methylglutaronitril, Adipodinitril oder Bernsteinsäuredinitril.

35 Die Herstellung solcher Nitrile ist an sich bekannt.

Bei einer Anordnung des Katalysator-Vorläufers als Festbett in einem Reaktor kann man die Aktivierung kontinuierlich oder diskontinuierlich in Riesel- oder Sumpffahrweise durchführen. Die Temperatur sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 20 und 180°C, insbesondere 30 bis 150°C liegen. Der Druck sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 2 und 40 MPa, insbesondere 3 bis 30 MPa liegen.

Bevorzugt kann man die Aktivierung in Gegenwart eines anorganischen Lösungsmittel, wie Ammoniak, oder eines organischen Lösungsmittels, wie einem Amin, Diamin oder Triamin, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin,

Tri-n-propylamin, Tri-i-propylamin, Tributylamin, wie einem Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, bevorzugt Ammoniak durchführen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man 1 bis 10 g, vorzugsweise 2 bis 6 g Lösungsmittel, insbesondere Ammoniak, pro g Nitril einsetzen.

- 10 Vorteilhaft kommt eine Belastung des Katalysator-Vorläufers im Bereich von 0,1 bis 2,0 kg, insbesondere 0,3 bis 1,0 kg Nitril/1 x h in Betracht.

Beim Einsatz des Katalysator-Vorläufers als Suspension in einem

- 15 Lösungsmittel kann man die Aktivierung diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich insbesondere in der Flüssigphase durchführen. Die Temperatur sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 20 und 180°C, vorzugsweise 40 und 150°C, insbesondere 50 bis 100°C liegen. Der Druck sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 2 und 40  
20 MPa, vorzugsweise 2 und 30 MPa, besonders bevorzugt 3 bis 30 MPa, insbesondere 4 bis 9 MPa liegen. Die Verweilzeit sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 50 und 275 min, vorzugsweise 70 bis 200 min liegen.

- 25 Bevorzugt kann man die Aktivierung in Gegenwart eines anorganischen Lösungsmittel, wie Ammoniak, oder eines organischen Lösungsmittels, wie einem Amin, Diamin oder Triamin, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-i-propylamin, Tributylamin, wie einem  
30 Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, bevorzugt Ammoniak durchführen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man eine Nitrilkonzen-

- 35 tration im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Nitril und Lösungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Menge an Katalysa-

- 40 tor-Vorläufer, bezogen auf die Menge an Nitril, im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Nitrile werden nach der Aktivierung in der Regel zum Teil als Amine, zum

- 45 Teil als Carbonsäureamide erhalten.

Der Verlauf der Aktivierung kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch gaschromatographische Analyse des Reaktions-  
austrags im Falle einer kontinuierlichen Reaktionsführung oder  
gaschromatographische Analyse von Proben der Reaktionsmischung im  
5 Falle einer diskontinuierlichen Reaktionsführung, verfolgt wer-  
den.

Besonders vorteilhaftes, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren er-  
hältliches katalytisch aktives Eisen weist einen Gehalt von 0 bis  
10 25 Gew.-% der Komponente (b), bezogen auf Komponente (a), und  
einen Gehalt von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (c), bezogen auf  
Komponente (a), auf.

Die optimalen Parameter zur Herstellung der gewünschten Zusammen-  
15 setzung können in wenigen Vorversuchen einfach ermittelt werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Eisen kann  
in zahlreichen chemischen Verfahren, beispielsweise der Synthese  
von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, der Herstellung von  
20 Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese)  
oder bei Hydrierungen, wie der Hydrierung von Nitrilen, ins-  
besondere alpha,omega-Dinitrilen zu alpha,omega-Aminonitrilen  
oder alpha,omega-Diaminen, als katalytisch aktive Komponente in  
Heterogenkatalysatoren eingesetzt werden.

25 Bevorzugte Verwendung der Heterogenkatalysatoren ist dabei die  
Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethyldiamin und die parti-  
elle Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril und Hexa-  
methyldiamin.

30 Wird der Katalysator für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff  
und Wasserstoff oder für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen  
aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese) verwendet, so kann der  
Heterogenkatalysator vorteilhaft nach der Aktivierung mit  
35 Lösungsmittel, wie Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, Aminen, Ammo-  
niak oder Ether gewaschen und gegebenenfalls getrocknet werden.

Wird der Katalysator für die Hydrierung von Nitrilen verwendet,  
so kann das an dem aktivierten Katalysator umzusetzende Nitril  
40 vorteilhaft während der Aktivierung in dem erfindungsgemäßen Ver-  
fahren eingesetzt werden.

#### Beispiel 1

45 Alle %-Angaben in dem Beispiel betreffen, sofern nicht anders an-  
gegeben, Gew.-%.

## a) Aktivierung von reduziert passiviertem Eisen

Der Katalysator-Vorläufer wurde hergestellt durch Aufschmelzen eines Magnetiterzes oberhalb von 1550°C an Luft. Das verwendete 5 Magnetiterz hatte folgende Zusammensetzung:

72 % Fe, 0,08 % Al, 0,03 % Ca, 0,05 % Mg, 0,12 % Si, 0,01 % Ti, 0,17 % Mn, Rest Sauerstoff.

- 10 Der abgekühlte Schmelzblock wurde im Backenbrecher zerkleinert. Eine Siebfraktion von 1,5 bis 3 mm wurde ausgesiebt und im Wasserstoff/Stickstoffstrom binnen 72 Stunden bei 450°C reduziert. Nach Abkühlen unter Stickstoff wurde der Katalysator mit einem Gemisch aus 1 % Luft mit Stickstoff binnen 24 Stunden passiviert, 15 wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur des Hot-Spots in der Schüttung 45°C nicht überstieg.

- In einem 270-ml-Autoklaven wurden 80 g reduziert/passivierter Katalysator-Splitt in einem Drahtkorb eingebaut und der Autoklav 20 verschlossen. Anschließend wurden 69 g Ammoniak und 34,5 g ACN eingefüllt, der Autoklav auf 110°C erwärmt und über einen Begasungsrührer bei 2000 U/min mit Wasserstoff auf  $250 \cdot 10^5$  Pa Gesamtdruck aufgepreßt. Nach etwa einer Stunde begann die Wasserstoffaufnahme, wobei die Aufnahmegeschwindigkeit so lange nahezu linear mit der Versuchsdauer anstieg, bis die Nitrile vollständig umgesetzt waren. Während der Reaktion wurden Proben gezogen und es zeigte sich, daß ACN vollständig zu HMD und ACSA umgesetzt wurde (Tab. 1).

- 30 ACN = 6-Aminocapronitril  
HMD = Hexamethylendiamin  
ACSA = 6-Aminocapronsäureamid  
ADN = Adipodinitril

## 35 Tab. 1

	Rkt.-zeit (min)	ACN (Fl-%)	HMD (Fl-%)	ACSA (Fl-%)
	70	96,22	1,10	2,10
40	135	61,02	30,93	6,92
	195	2,95	86,89	8,80
	255	0,54	89,36	8,76
	360	0,17	89,73	8,73

- 45 Tabelle 1 zeigt, daß das gebildete Wasser mit ACN zu ACSA reagiert.

## b) Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin

Der nach 1 a) durch Aktivierung von reduziert-passiviertem Eisen-  
katalysator hergestellte Katalysator wurde im selben Reaktor für  
5 die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin verwendet.  
Der Reaktor wurde im Gegensatz zu 1a) kontinuierlich betrieben.  
Hydriert wurde bei 135 °C,  $250 \cdot 10^5$  Pa und einer Katalysator-  
belastung von 1,0 kg ADN/l Kat. x h. Ein Gemisch aus Ammoniak und  
ADN im Gewichtsverhältnis von 2 : 1 wurde dem Reaktor kontinuier-  
10 lich zugeführt. Während eines Zeitraums von 100 Stunden wurden  
Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert. Dabei ergab  
sich bei vollständigem ADN-Umsatz eine Hexamethylendiamin-Aus-  
beute von 99 %.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung in Gegenwart eines Nitrils durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Aktivierung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 20 und 180°C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man die Aktivierung bei einem Druck im Bereich von 2 bis 40 MPa durchführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Nitril ein aliphatisches Nitril einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man als Nitril eine Verbindung einsetzt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril und 6-Aminocapronitril.
6. Verwendung von Nitrilen in einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
7. Als Katalysator geeignetes Eisen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
8. Verwendung von Eisen gemäß Anspruch 6 als katalytisch aktive Komponente in einem Heterogenkatalysator.
9. Verfahren zur Hydrierung in Gegenwart eines heterogenen, als katalytisch aktive Komponente Eisen enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 erhalten wurde.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PCT/EP 00/09020

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/745 B01J37/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 42 221 A (BASF AG) 25 March 1999 (1999-03-25) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2001

Date of mailing of the international search report

06/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19742221 A	25-03-1999	AU 9440898 A	12-04-1999
		BR 9812365 A	19-09-2000
		CN 1271339 T	25-10-2000
		WO 9915497 A	01-04-1999
		EP 1017669 A	12-07-2000
<hr/>			



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01J23/745 B01J37/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 42 221 A (BASF AG) 25. März 1999 (1999-03-25) -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

# INTERNATIONALE RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19742221 A	25-03-1999	AU 9440898 A	12-04-1999
		BR 9812365 A	19-09-2000
		CN 1271339 T	25-10-2000
		WO 9915497 A	01-04-1999
		EP 1017669 A	12-07-2000
<hr/>			

# Verfahren zur Aktivierung von passiviertem Eisen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man  
10 die Aktivierung in Gegenwart eines Nitrils durchführt.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Nitrilen in solchen Verfahren, nach diesem Verfahren erhältliches Eisen, Verwendung des Eisens in Heterogenkatalysatoren und Ver-  
15 fahren zur Hydrierung unter Verwendung solcher Katalysatoren.

Ganz oder weitgehend aus elementarem Eisen bestehende Katalysatoren besitzen große Bedeutung, z. B. für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, für die Herstellung  
20 von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese) und für die Hydrierung von Nitrilen zu Aminen (J.W. Geus, Applied Catalysis 25, Seiten 313 bis 333 (1986)).

Derartige Katalysatoren werden meist durch Reduktion von Eisen-  
25 oxiden mit Wasserstoff hergestellt. Hierzu wird das Eisenoxid bei hohen Temperaturen im Wasserstoffstrom reduziert, wobei der Oxid-sauerstoff zu Wasser umgesetzt und in dieser Form ausgetragen wird.

30 In DP-PS 855.263 wird die Reduktion von aufgeschmolzenem und anschließend zerkleinertem Eisenoxid bei 400°C im Wasserstoffstrom beschrieben.

In J. Mater. Sci. Lett. 8 (8) (1989), Seiten 895 bis 898 wird ex-  
35 perimentell festgestellt, daß die vollständige Reduktion von Eisenoxiden zu Eisen im Wasserstoffstrom nur bei Temperaturen oberhalb von 400°C, bzw. die Reduktion von dotierten Eisenoxiden, wie sie für die Ammoniak-Synthese Verwendung finden, nur oberhalb von 500 °C erreicht werden kann.

40

Aus US 3,758,584, Spalte 1, Zeilen 47 bis 65, geht hervor, daß die Reduktion der Eisenoxide bei 300 bis 600 °C in Gegenwart von 0,01 bis 10 Volumenprozent Ammoniak durchgeführt wird. Bevorzugt ist eine Temperatur von 350 bis 420 °C, wobei der Wasserstoff 0,25  
45 bis 3 Volumenprozent Ammoniak enthält (Spalte 2, Zeilen 12 bis

18). Derartige Eisenkatalysatoren werden z. B. für die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethyldiamin verwendet.

Die Reduktion kann gemäß US 4,480,051 auch dreistufig erfolgen, indem man in einem ersten Schritt das Eisenoxid mit Wasserstoff oder Gemischen aus Wasserstoff und Ammoniak reduziert, dann das gebildete elementare Eisen in einem zweiten Schritt mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas behandelt und anschließend in einem dritten Schritt die Reduktion analog zum ersten Schritt wiederholt.

Der nach den genannten Verfahren hergestellte reduzierte Eisenkatalysator ist pyrophor. Wurde die Reduktion des Eisenoxids direkt im für die spätere Umsetzung vorgesehenen Synthesereaktor durchgeführt, so kann der Katalysator anschließend für die vorgesehene chemische Umsetzung verwendet werden. Die Reduktion im Synthesereaktor besitzt jedoch Nachteile: Da die Reduktion zusammen mit Aufheizen und Abkühlen viele Stunden dauert, steht der Reaktor in dieser Zeit nicht für die Produktion zur Verfügung. Außerdem kann die Reduktionstemperatur deutlich über der späteren Synthesetemperatur liegen. Dies bedeutet apparativen Mehraufwand am Reaktor, der ausschließlich für die Reduktion benötigt wird.

Daher kann es vorteilhaft sein, das Eisenoxid außerhalb des vorgesehenen Synthesereaktors zu reduzieren. Für den Transport zum Synthesereaktor und für das Einfüllen muß der pyrophore Katalysator jedoch durch Behandlung mit Luft passiviert werden.

Diese Passivierung kann nach WO 98/11.059 bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 80°C, vorzugsweise 25 bis 60°C, z. B. mit Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen erfolgen. Die Aktivierung derartiger Katalysatoren ("reduziert/passiviert") nimmt man dann im Synthesereaktor bei einer Temperatur im Bereich von 180 bis 500°C, vorzugsweise von 200 bis 400 °C in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre vor.

Unter Aktivierung wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die Umwandlung eines reduziert/passivierten Eisens in eine katalytisch aktive Form verstanden.

Nachteilig ist, daß auch für die Nachaktivierung im Reaktor hohe Temperaturen im Bereich von 200 bis 400°C erforderlich sind. Dies führt zu erheblichen Mehrkosten wegen des erhöhten apparativen Aufwands (Vorheizer, Kreisgasverdichter, Reaktormaterial usw.). Außerdem ist der Zeitbedarf für die Aktivierung zwar niedriger als bei der anfänglichen Reduktion des Eisenoxids, aber immer noch hoch. So wird in A. V. Slack, G. R. James: Ammonia, Part II,

Marcel Dekker Inc., 1977, Seiten 113 bis 114 die Vorgehensweise bei der Aktivierung eines passivierten Eisens, das bei der Ammoniaksynthese Verwendung findet, beschrieben. Die Aktivierung findet bei 300 bis 480°C statt und dauert ungefähr 17 Stunden, wozu  
5 noch einmal die gleiche Zeit für das Aufheizen des Reaktors hinzugezählt werden muß.

DE-A-3,524,330 beschreibt die Aktivierung von passiviertem Eisen in Gegenwart eines Redox-Systems, z.B. Keton/Alkohol, bei Temperaturen von etwa 200°C. Nachteilig hierbei sind die hohe  
10 Temperatur und der erhebliche Zeitaufwand für die Aktivierung.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das die Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente  
15 geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile.

20 Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren, die Verwendung von Nitrilen in einem solchen Verfahren, nach diesem Verfahren erhältliches Eisen, Verwendung des Eisens in Heterogenkatalysatoren und Verfahren zur Hydrierung unter Verwendung solcher Katalysatoren gefunden.

25

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte passivierte, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignete Eisen kann nach an sich bekannten Verfahren erhalten werden.

30 So können als Vorläufer eines solchen Eisens Eisenoxide, Eisenhydroxide, Eisenoxyhydroxide oder deren Gemische eingesetzt werden (Komponente a). Als solche kommen beispielsweise Eisen-(III)-oxid, Eisen-(II, III)-oxid, Eisen-(II)-oxid, Eisen-(II)-hydroxid, Eisen-(III)-hydroxid oder Eisenoxyhydroxid wie  
35 FeOOH in Betracht. Verwendet werden können synthetisch hergestellte oder natürlich vorkommende Eisenoxide, Eisenhydroxide oder Eisenoxyhydroxide, wie Magneteisenstein (Magnetit), der im Idealfall mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  beschrieben werden kann, Brauneisenstein, der im Idealfall mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  beschrieben werden kann, oder Roteisenstein (Hämatit), der im Idealfall mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschrieben werden kann.  
40

Solche Verbindungen können zur Herstellung von Eisen enthaltenden Trägerkatalysatoren, vorzugsweise zur Herstellung von Eisen enthaltenden Vollkatalysatoren eingesetzt werden.  
45

Als Vorläufer eines solchen Eisens können als Komponente a) gut wasserlösliche Salze des Eisens, wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate oder Sulfate, vorzugsweise Nitrate, oder deren Gemische, sowie Gemische solcher Salze mit den bereits genannten Eisen-  
5 oxiden, Eisenhydroxiden oder Eisenoxyhydroxiden eingesetzt werden.

Solche Verbindungen können zur Herstellung von Eisen enthaltenden Vollkatalysatoren, vorzugsweise zur Herstellung von Eisen ent-  
10 haltenden Trägerkatalysatoren eingesetzt werden.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte passivierte, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignete Eisen kann weitere Komponenten, wie Promotoren, enthalten.

15

Als solche kommen vorteilhaft einzelne oder mehrere der folgenden Elemente oder Verbindungen auf Basis der folgenden Elemente oder deren Gemische in Betracht (Komponente (b)):

20 Palladium, Cobalt, Ruthenium, Rhodium, Platin, Iridium, Osmium, Kupfer, Silber, Gold, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Zink, Cadmium, Blei, Aluminium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut und Seltenerdmetalle, Silizium, Zirkonium, Vanadium, Titan.

25

Als weitere Komponente (Komponente (c)) kommen vorteilhaft einzelne oder mehrere Verbindungen auf Basis eines oder mehrerer Alkali- oder Erdalkalimetalle in Betracht.

30 Zur Herstellung des passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeigneten Eisens kann der Vorläufer der Komponente (a) bereits die Komponente (b) oder deren Vorläufer teilweise oder vollständig enthalten. Ebenso kann zur Herstellung des passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch  
35 aktive Komponente geeigneten Eisens der Vorläufer der Komponente (a) bereits die Komponente (c) oder deren Vorläufer teilweise oder vollständig enthalten.

Als Vorläufer der Komponente (b) kommen vorzugsweise gut wasser-  
40 lösliche Salze oder Komplexsalze der genannten Elemente in Betracht, wie Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate, Sulfate, vorzugsweise Nitrate.

45

Als Vorläufer der Komponente (c) kommen vorzugsweise gut wasserlösliche Salze oder Komplexsalze der genannten Elemente in Betracht, wie Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Chloride, Acetate, Formiate, Sulfate, vorzugsweise Hydroxide und Carbonate.

5

Katalysatorvorläufer, die passiviertes, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetes Eisen und gegebenenfalls Komponente (b) oder Komponente (c) oder die Komponenten (b) und (c) enthalten, können als Vorläufer für Vollkatalysatoren oder

10 Trägerkatalysatoren dienen.

Solche Trägerkatalysatoren können an sich bekannte Trägermaterialien enthalten, vorzugsweise Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Alumosilikate, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Magnesium-  
15 oxid, Zinkoxid, Zeolithe oder Aktivkohle sowie deren Mischungen.

Die Herstellung der Katalysatorvorläufer kann in der Regel derart erfolgen, daß man Vorläufer der Komponente (a) gewünschtenfalls zusammen mit Vorläufern der Komponente (b) und gewünschtenfalls  
20 mit Vorläufern der Komponenten (c) in Abwesenheit, oder im Falle von Trägerkatalysatoren in Gegenwart, von Trägermaterialien ausfällt, gewünschtenfalls den so erhaltenen Katalysatorvorläufer zu Strängen oder Tabletten verarbeitet, trocknet und anschließend calciniert.

25

Die Fällung kann im allgemeinen aus wäßrigen Lösungen in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Zugabe von Fällungsreagenzien, durch Änderung des pH-Werts oder durch Änderung der Temperatur.

30

Trägerkatalysatoren sind im allgemeinen auch erhältlich, indem man ein Trägermaterial mit einer Lösung der Komponente (a), gewünschtenfalls Komponente (b) und gewünschtenfalls Komponente (c) tränkt, wobei man die einzelnen Komponenten gleichzeitig oder  
35 nacheinander zugeben kann, oder indem man die Komponenten (a), gewünschtenfalls Komponente (b) und gewünschtenfalls Komponente (c) auf ein Trägermaterial nach an sich bekannten Methoden aufsprüht.

40 In an sich üblicher Weise kann man die so erhaltene Katalysator-Vorläufer-Masse im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 150, vorzugsweise von 80 bis 120°C vortrocknen.

45

Anschließend folgt in der Regel eine Calcination. Das Calcinieren nimmt man üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 500°C, vorzugsweise von 200 bis 450°C in einem Gasstrom, beispielsweise aus Luft oder Stickstoff, vor.

5

Die Katalysatorvorläufer, enthaltend passiviertes, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetes Eisen, können auch durch Aufschmelzen von eisenhaltigen Oxiden, Hydroxiden oder Oxidhydroxiden oder Gemischen solcher Verbindungen bei Tem-

10 peraturen oberhalb von 1500°C erhalten werden. Diese eisenhaltigen Ausgangsverbindungen können Komponente (b) oder Komponente (c) bereits enthalten. Es ist ebenso möglich, gewünschtenfalls Komponente (b) oder Komponente (c) oder Komponenten (b) und (c) zuzusetzen.

15

Nach dem Calcinieren setzt man in der Regel die erhaltene Katalysator-Vorläufer-Masse einer reduzierenden Atmosphäre aus. Dazu setzt man vorzugsweise die Katalysator-Vorläufer-Masse bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 500°C, vorzugsweise von 250 bis

20 450°C einer Gasatmosphäre, enthaltend molekularen Wasserstoff und gewünschtenfalls weitere Gase, insbesondere Inertgase, wie Stickstoff, aus. Die Reaktionszeiten betragen im allgemeinen 2 bis 72 Stunden. Die Belastung des Katalysator-Vorläufers beträgt hierbei bevorzugt 100 bis 500 Nl/l Katalysator-Vorläufer x Stunde, für  
25 Ammoniaksynthese-Katalysator-Vorläufer 2.000 bis 10.000 Nl/l Katalysator-Vorläufer x Stunde.

Die Passivierung des metallisches Eisen enthaltenden Katalysator-Vorläufers erfolgt in der Regel bei 20 bis 100°C, vorzugsweise 25  
30 bis 60°C. Dazu kann man vorteilhaft die Katalysator-Vorläufer in Kontakt mit einem oxidierend wirkenden Gas, vorzugsweise mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, insbesondere mit einer Mischung aus Stickstoff und Sauerstoff, bringen.

35 Zur Herstellung eines passivierten, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeigneten Eisen enthaltenen Katalysators wird erfindungsgemäß der Katalysator-Vorläufer mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, in Gegenwart eines Nitrils aktiviert.

40

Der Wasserstoff kann als reines Gas oder als Gas, enthaltend weitere Bestandteile, wie Inertgas, beispielsweise Stickstoff oder Argon, insbesondere Stickstoff, eingesetzt werden.

45 Die Aktivierung des Katalysator-Vorläufers kann man vorteilhaft in dem Reaktor vornehmen, in dem der Katalysator nach der Aktivierung eingesetzt wird. Der Katalysator-Vorläufer kann dazu als



Festbett in dem Reaktor angeordnet oder in dem Reaktor in einem Lösungsmittel suspendiert werden.

Als Nitrile können einzeln oder im Gemisch prinzipiell alle Nitrile, also organischen Verbindungen, die mindestens eine, vorzugsweise mehrere, wie zwei, drei oder vier, in dem erfindungsgemäßen Verfahren reaktive Nitril-Gruppen aufweisen, eingesetzt werden, wie aromatische Nitrile, also Nitrile, bei denen die Nitril-Gruppe mit einem Aromaten oder Arylaliphaten direkt verknüpft ist, beispielsweise Benzonitril, o-Aminobenzonitril oder Phthalodinitril, oder aliphatische Nitrile, also Nitrile, bei denen die Nitril-Gruppe mit einem aliphatischen System oder dem aliphatischen Teil eines Arylaliphaten direkt verknüpft ist.

15

Die aromatischen oder aliphatischen Nitrile können eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier weitere gleiche oder unterschiedliche funktionelle Gruppen, wie Amino-Gruppen oder Ester-Gruppen, tragen.

20

Als aliphatische Nitrile sind solche mit 1 bis 20 C-Atomen geeignet, gerechnet ohne die Nitril-Gruppe oder Nitril-Gruppen, wobei das aliphatische System linear, verzweigt oder cyclisch sein kann, wie lineare Nitrile mit einer Nitril-Gruppe, beispielsweise Acetonitril oder Propionitril, cyclische Nitrile mit einer Nitril-Gruppe, beispielsweise Cyclohexylnitril, lineare Nitrile mit einer Nitril-Gruppe und einer weiteren funktionellen Gruppe, beispielsweise Cyanoessigsäureester oder 6-Aminocapronitril, wie lineare Nitrile mit zwei Nitril-Gruppen, beispielsweise 2-Methylglutaronitril, Adipodinitril oder Bernsteinsäuredinitril.

35 Die Herstellung solcher Nitrile ist an sich bekannt.

Bei einer Anordnung des Katalysator-Vorläufers als Festbett in einem Reaktor kann man die Aktivierung kontinuierlich oder diskontinuierlich in Riesel- oder Sumpffahrweise durchführen. Die Temperatur sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 20 und 180°C, insbesondere 30 bis 150°C liegen. Der Druck sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 2 und 40 MPa, insbesondere 3 bis 30 MPa liegen.

Bevorzugt kann man die Aktivierung in Gegenwart eines anorganischen Lösungsmittels, wie Ammoniak, oder eines organischen Lösungsmittels, wie einem Amin, Diamin oder Triamin, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin,

Tri-n-propylamin, Tri-i-propylamin, Tributylamin, wie einem Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, bevorzugt Ammoniak durchführen.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man 1 bis 10 g, vorzugsweise 2 bis 6 g Lösungsmittel, insbesondere Ammoniak, pro g Nitril einsetzen.

- 10 Vorteilhaft kommt eine Belastung des Katalysator-Vorläufers im Bereich von 0,1 bis 2,0 kg, insbesondere 0,3 bis 1,0 kg Nitril/l x h in Betracht.

- Beim Einsatz des Katalysator-Vorläufers als Suspension in einem Lösungsmittel kann man die Aktivierung diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich insbesondere in der Flüssigphase durchführen. Die Temperatur sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 20 und 180°C, vorzugsweise 40 und 150°C, insbesondere 50 bis 100°C liegen. Der Druck sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 2 und 40 MPa, vorzugsweise 2 und 30 MPa, besonders bevorzugt 3 bis 30 MPa, insbesondere 4 bis 9 MPa liegen. Die Verweilzeit sollte vorteilhaft im Bereich zwischen 50 und 275 min, vorzugsweise 70 bis 200 min liegen.

- 25 Bevorzugt kann man die Aktivierung in Gegenwart eines anorganischen Lösungsmittel, wie Ammoniak, oder eines organischen Lösungsmittels, wie einem Amin, Diamin oder Triamin, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-i-propylamin, Tributylamin, wie einem Alkohol, beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, s-Butanol, bevorzugt Ammoniak durchführen.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform wählt man eine Nitrilkonzentration im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Nitril und Lösungsmittel.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Menge an Katalysator-Vorläufer, bezogen auf die Menge an Nitril, im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

- Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Nitrile werden nach der Aktivierung in der Regel zum Teil als Amine, zum Teil als Carbonsäureamide erhalten.

45

Der Verlauf der Aktivierung kann in an sich bekannter Weise, beispielsweise durch gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrags im Falle einer kontinuierlichen Reaktionsführung oder gaschromatographische Analyse von Proben der Reaktionsmischung im  
5 Falle einer diskontinuierlichen Reaktionsführung, verfolgt werden.

Besonders vorteilhaftes, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliches katalytisch aktives Eisen weist einen Gehalt von 0 bis  
10 25 Gew.-% der Komponente (b), bezogen auf Komponente (a), und einen Gehalt von 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (c), bezogen auf Komponente (a), auf.

Die optimalen Parameter zur Herstellung der gewünschten Zusammen-  
15 setzung können in wenigen Vorversuchen einfach ermittelt werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Eisen kann in zahlreichen chemischen Verfahren, beispielsweise der Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff, der Herstellung von  
20 Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese) oder bei Hydrierungen, wie der Hydrierung von Nitrilen, insbesondere alpha,omega-Dinitrilen zu alpha,omega-Aminonitrilen oder alpha,omega-Diaminen, als katalytisch aktive Komponente in Heterogenkatalysatoren eingesetzt werden.

25 Bevorzugte Verwendung der Heterogenkatalysatoren ist dabei die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin und die partielle Hydrierung von Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril und Hexamethylendiamin.

30 Wird der Katalysator für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff oder für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas (Fischer-Tropsch-Synthese) verwendet, so kann der Heterogenkatalysator vorteilhaft nach der Aktivierung mit  
35 Lösungsmittel, wie Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, Aminen, Ammoniak oder Ether gewaschen und gegebenenfalls getrocknet werden.

Wird der Katalysator für die Hydrierung von Nitrilen verwendet, so kann das an dem aktivierten Katalysator umzusetzende Nitril  
40 vorteilhaft während der Aktivierung in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

#### Beispiel 1

45 Alle %-Angaben in dem Beispiel betreffen, sofern nicht anders angegeben, Gew.-%.

## a) Aktivierung von reduziert passiviertem Eisen

Der Katalysator-Vorläufer wurde hergestellt durch Aufschmelzen eines Magnetiterzes oberhalb von 1550°C an Luft. Das verwendete 5 Magnetiterz hatte folgende Zusammensetzung:

72 % Fe, 0,08 % Al, 0,03 % Ca, 0,05 % Mg, 0,12 % Si, 0,01 % Ti, 0,17 % Mn, Rest Sauerstoff.

- 10 Der abgekühlte Schmelzblock wurde im Backenbrecher zerkleinert. Eine Siebfraktion von 1,5 bis 3 mm wurde ausgesiebt und im Wasserstoff/Stickstoffstrom binnen 72 Stunden bei 450°C reduziert. Nach Abkühlen unter Stickstoff wurde der Katalysator mit einem Gemisch aus 1 % Luft mit Stickstoff binnen 24 Stunden passiviert, 15 wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur des Hot-Spots in der Schüttung 45°C nicht überstieg.

- In einem 270-ml-Autoklaven wurden 80 g reduziert/passivierter Katalysator-Splitt in einem Drahtkorb eingebaut und der Autoklav 20 verschlossen. Anschließend wurden 69 g Ammoniak und 34,5 g ACN eingefüllt, der Autoklav auf 110°C erwärmt und über einen Begasungsrührer bei 2000 U/min mit Wasserstoff auf  $250 \cdot 10^5$  Pa Gesamtdruck aufgepreßt. Nach etwa einer Stunde begann die Wasserstoffaufnahme, wobei die Aufnahmegeschwindigkeit so lange nahezu li- 25 near mit der Versuchsdauer anstieg, bis die Nitrile vollständig umgesetzt waren. Während der Reaktion wurden Proben gezogen und es zeigte sich, daß ACN vollständig zu HMD und ACSA umgesetzt wurde (Tab. 1).

- 30 ACN = 6-Aminocapronitril  
HMD = Hexamethyldiamin  
ACSA = 6-Aminocapronsäureamid  
ADN = Adipodinitril

## 35 Tab. 1

	Rkt.-zeit (min)	ACN (Fl-%)	HMD (Fl-%)	ACSA (Fl-%)
40	70	96,22	1,10	2,10
	135	61,02	30,93	6,92
	195	2,95	86,89	8,80
	255	0,54	89,36	8,76
	360	0,17	89,73	8,73

- 45 Tabelle 1 zeigt, daß das gebildete Wasser mit ACN zu ACSA reagiert.

## b) Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin

Der nach 1 a) durch Aktivierung von reduziert-passiviertem Eisen-  
katalysator hergestellte Katalysator wurde im selben Reaktor für  
5 die Hydrierung von Adipodinitril zu Hexamethylendiamin verwendet.  
Der Reaktor wurde im Gegensatz zu 1a) kontinuierlich betrieben.  
Hydriert wurde bei 135 °C,  $250 \cdot 10^5$  Pa und einer Katalysator-  
belastung von 1,0 kg ADN/1 Kat. x h. Ein Gemisch aus Ammoniak und  
ADN im Gewichtsverhältnis von 2 : 1 wurde dem Reaktor kontinuier-  
10 lich zugeführt. Während eines Zeitraums von 100 Stunden wurden  
Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert. Dabei ergab  
sich bei vollständigem ADN-Umsatz eine Hexamethylendiamin-Aus-  
beute von 99 %.

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von passiviertem, nach der Aktivierung als katalytisch aktive Komponente geeignetem Eisen mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aktivierung in Gegenwart eines Nitrils durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Aktivierung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 20 und 180°C durchführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man die Aktivierung bei einem Druck im Bereich von 2 bis 40 MPa durchführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als Nitril ein aliphatisches Nitril einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man als Nitril eine Verbindung einsetzt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Adipodinitril und 6-Aminocapronitril.
6. Verwendung von Nitrilen in einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
7. Als Katalysator geeignetes Eisen, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.
8. Verwendung von Eisen gemäß Anspruch 6 als katalytisch aktive Komponente in einem Heterogenkatalysator.
9. Verfahren zur Hydrierung in Gegenwart eines heterogenen, als katalytisch aktive Komponente Eisen enthaltenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 erhalten wurde.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PCT/EP 00/09020

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/745 B01J37/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A	DE 197 42 221 A (BASF AG) 25 March 1999 (1999-03-25)	
---	---	--

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2001

Date of mailing of the international search report

06/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19742221 A	25-03-1999	AU 9440898 A	12-04-1999
		BR 9812365 A	19-09-2000
		CN 1271339 T	25-10-2000
		WO 9915497 A	01-04-1999
		EP 1017669 A	12-07-2000